

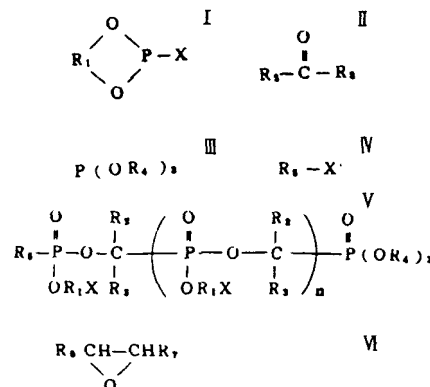
L3 ANSWER 1 OF 2 WPIDS COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD  
 AN 1979-57188B [31] WPIDS  
 TI Polyurethane resin decomposition - by heating in presence of mixt. of  
 poly hydroxyl cpds. and urea.  
 DC A25 A35  
 PA (ASAE) ASAHI ELECTROCHEMICAL CO LTD  
 CYC 1  
 PI JP 54078798 A 19790623 (197931)\* <--  
 PRAI JP 1977-145966 19771205  
 AN 1979-57188B [31] WPIDS  
 AB JP 54078798 A UPAB: 19930901  
 Polyurethane resins are decomposed by heating the polyurethane resin  
 obt'd.  
 by the reaction of polyether polyol and polyisocyanate, in an mixt. of  
 polyhydroxyl cpds. and urea. As the polyurethane resin, hard,  
 semihard or  
 soft polyurethane foams or resinous solids used. Pref. polyhydroxyl  
 cpds.  
 used are alkanolamines such as diethanolamine, triethanolamine,  
 monoisopropanolamine.  
 The mixing amts. of polyhydroxyl cpds. and urea are 100 pts.wt.  
 and  
 20-5 pts.wt. The polyurethane resins are crushed into fine powder,  
 lump,  
 chip or grain and added to the polyhydroxyl cpd.-urea mixts. and  
 heated at  
 130-180 degrees C, opt. in the presence of alkali metal hydroxide.  
 About  
 200 pts.wt. of polyurethane resin can be decomposed in the presence  
 of 100  
 pts.wt. of the polyhydroxy cpd. urea mixt.  
 Homogeneous liq. polyurethane resin is obt'd. at low temp. Waste  
 polyurethane resin can be reused.

(54) MODIFICATION OF POLYPHOSPHONATE

(11) Kokai No. 54-78796 (43) 6.23.1979 (19) JP  
(21) Appl. No. 52-146964 (22) 12.5.1977  
(71) NITTO KAGAKU KOGYO K.K.(1) (72) TETSUROU NAKAHAMA(2)  
(52) JPC: 26(5)D9;26(5)D102;25(1)A231.6  
(51) Int. Cl<sup>2</sup>. C08G79/04

**PURPOSE:** To prepare a modified polyphosphonate useful as a flame retardant giving durable flame retardancy to textile materials, by reacting a polyphosphonate with an epoxy compound.

**CONSTITUTION:** A compound I ( $R_1$  is ethylene, etc.; X is chlorine, etc.), e.g. ethylene chlorophosphite, etc., is made to react with a compound II ( $R_2$  and  $R_3$  are methyl, etc.), e.g. acetone, etc., a compound III ( $R_4$  is 1~4C alkyl, etc.), e.g. trimethyl phosphite, etc., and a compound IV ( $R_5$  is 1~10C alkyl, etc.; X is chlorine, etc.) e.g. methyl chloride, etc., to give a polyphosphonate V ( $n$  is 1~1,000). The polyphosphonate V is made to react with an epoxy compound VI ( $R_6$  and  $R_7$  are 1~6C alkyl, etc.), e.g. ethylene oxide, etc., preferably at 0~100°C to give the desired modified polyphosphonate.



(54) DECOMPOSITION OF POLYURETHANE RESIN

(11) Kokai No. 54-78797 (43) 6.23.1979 (19) JP  
(21) Appl. No. 52-145965 (22) 12.5.1977  
(71) ASAHI DENKA KOGYO K.K. (72) TSUTOMU HIYODOU(1)  
(52) JPC: 26(5)G1;26(5)G013;26(5)G12;25(5)N2  
(51) Int. Cl<sup>2</sup>. C08G18/82,C08J11/00//C08G18/14

**PURPOSE:** To obtain the homogeneous liquid decomposition product of a polyether-type polyurethane resin, which can be reused as a raw material, by heating the resin in a urea-alkylene oxide adduct at a low temperature.

**CONSTITUTION:** A polyurethane resin prepared from a polyether polyol and a polyisocyanate is crushed into blocks, granules, etc.; added to an adduct prepared by reacting urea with  $\geq 1$  mole of an alkylene oxide, e.g. ethylene oxide, etc., preferably at 130~150°C; and thereafter thermally decomposed at 130~180°C.

**EFFECT:** The decomposition product or its addition reaction product with an alkylene oxide can be reused as a raw material of the polyurethane resin.

(54) DECOMPOSITION OF POLYURETHANE RESIN

(11) Kokai No. 54-78798 (43) 6.23.1979 (19) JP  
(21) Appl. No. 52-145966 (22) 12.5.1977  
(71) ASAHI DENKA KOGYO K.K. (72) TSUTOMU HIYODOU(1)  
(52) JPC: 26(5)G1;26(5)G013;26(5)G12;25(5)N2  
(51) Int. Cl<sup>2</sup>. C08G18/82,C08J11/00//C08G18/14

**PURPOSE:** To obtain the homogeneous liquid decomposition product of a polyether-type polyurethane resin, which can be reused as a raw material, by heating the resin in the mixture of a polyhydroxyl compound with urea at a low temperature.

**CONSTITUTION:** A polyurethane resin prepared from a polyether polyol and a polyisocyanate is crushed into blocks, granules, etc.; added to the mixture of 100 parts by weight of a polyhydroxy compound, e.g. ethylene glycol, etc. with 5~20 parts by weight of urea; and thereafter thermally decomposed at 130~180°C.

**EFFECT:** The decomposition product or its addition reaction product with an alkylene oxide can be reused as a raw material of the polyurethane resin.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54—78798

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 G 18/82  
C 08 J 11/00 //  
C 08 G 18/14

識別記号 ⑬日本分類  
26(5) G 1  
26(5) G 013  
26(5) G 12  
25(5) N 2

庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)6月23日  
7133—4 J  
7365—4 F 発明の数 1  
7133—4 J 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ポリウレタン樹脂の分解法

⑯発明者 石塚義次

東京都荒川区東尾久7丁目1番  
1号 旭電化工業株式会社内

⑰特 願 昭52—145966

⑱出 願 昭52(1977)12月5日

⑲出 願 人 旭電化工業株式会社

⑳発明者 兵藤勉

東京都荒川区東尾久7丁目1番  
1号

東京都荒川区東尾久7丁目1番  
1号 旭電化工業株式会社内

㉑代理人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1. 発明の名称

ポリウレタン樹脂の分解法

2. 特許請求の範囲

ポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるポリウレタン樹脂をポリヒドロキシル化合物と尿素との混合物中で加熱分解することを特徴とするポリウレタン樹脂の分解法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン樹脂の分解法に関する。さらに詳細には硬質、半硬質、軟質ウレタンフォームまたは樹脂状固体をポリヒドロキシル化合物と尿素との混合物中で加熱分解する方法で、廃ポリウレタン樹脂の再生利用に関するものである。

最近、ポリウレタンフォームの生産量は年々増加しているが、その生産量の増大に伴い一定の製品をつくる際に生ずる廃棄物としてのポリウレタン屑も莫大な量となつてきた。これまで、

これらのポリウレタン屑は埋め立てや焼却などの形で処理されてきた。しかし、近年資源不足の折から、プラスチック廃棄物の再生利用が大きな問題となつてきた。ポリウレタンフォームの再利用についてもいくつかの方法が知られている。その中には屑を細粉状にして、充填材として再びポリウレタンフォーム自身、又はコンクリートなどの他の素材に混入させる方法、また接着剤を用いて細かく刻まれた軟質フォーム屑を接着し、シートなどのクッション材をつくる方法がある。しかし、これらの方法も用途が限られており、莫大な量のポリウレタンフォーム屑およびポリウレタンフォーム製品の廃品回収物を完全に処理するまでにはいたっていない。又別の方法としてポリウレタン屑を加熱分解して、ポリオールとして回収する方法としてたとえば、①熱焼させてポリエステルポリオールだけを回収する方法、②カルボン酸と共に加熱する方法、③第1級アミン、エタノールアミン、第3級アミンなどのアミン類と共に加熱する方

法、④アミン類を触媒として用いる方法、⑤水性の強塩基およびジメチルスルホキシドの存在下で加水分解する方法、⑥分解触媒として、アルカリ金属、アルカリ土類金属などを用いる方法などが知られている。

しかしながら、これらの方法は一般に分解温度が高く、ポリエーテル鎖の切断等により、劣悪なポリオールしか得られない。

また、方法によつては液層が均一とならず、分液、濾過等が必要となり、あるいは、分解触媒を添加する方法では、これらの除去のため、中和、水洗、濾過等の操作が必要となる。

これらの操作によつて得られる不純物は新たな廃棄物となり、環境汚染につながるばかりでなく、分解生成物の一部が利用されるにすぎない。

本発明者らはかかる従来法の欠点を解決すべく鋭意研究の結果、本発明を完成した。

即ち、本発明は、ポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるポ

合物にエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加して得られるポリエーテルポリオールも使用出来る。

更に又、最も好ましく使用されるポリヒドロキシル化合物はアルカノールアミン類で、たとえば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、メチルジエタノールアミン、各種のオキシアルキル化アニリン、オキシアルキル化エチレンジアミン等である。

本発明の方法を実施するにあつては、ポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるポリウレタン樹脂を微粉状、塊状、チップ状、粒状等の種々の形状に破碎、粉碎したものをポリヒドロキシル化合物と尿素の混合物中に入れ、必要なら、苛性ソーダ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の存在下、例えば150～180℃の温度に加熱すればよい。ポリヒドロキシル化合物と尿素の混合割合は任意に選べるが、特

リウレタン樹脂をポリヒドロキシル化合物と尿素との混合物中で加熱分解することの特徴とするポリウレタン樹脂の分解方法である。

本発明によれば従来法に較べ低温で均一な液状物を得ることが出来、さらにこの液状物はそのまま、場合によつてはアルキレンオキシドを付加させ、ポリウレタン製造時のポリヒドロキシル化合物成分として使用することが出来る。

本発明の分解方法を適用できるポリウレタン樹脂はポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとから得られた硬質、半硬質または軟質のポリウレタンフォームまたは樹脂状固体であれば何でもよい。

また、本発明の分解方法に使用されるポリヒドロキシル化合物は例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が好ましく、メチルグルコシド、蔗糖等も使用出来る。また上記ポリヒドロキシル化

合物にポリヒドロキシル化合物100重量部に対し尿素20～50重量部が好ましい。

本発明の方法においてはポリヒドロキシル化合物と尿素の混合物100重量部に対し例えば約200重量部程度までのポリウレタン樹脂が分解でき、このように分解して得た分解生成物はそのまま、あるいは更にアルキレンオキシドを付加せしめ、ポリウレタン樹脂の製造原料として使用することができる。

以下に参考例、実施例および比較例を示し本発明を更に詳述する。例中の部は全て重量部である。

#### 参考例 1.

##### (ポリウレタンの製造)

分子量5000のポリオキシプロピレングリセロール100部、水4.3部、モノフルオロトリクロロメタン7.0部、シリコン系整泡剤1.5部、トリエチレンジアミン0.15部、スタナスオクトエート0.4部をあらかじめ混合しておき、これと、トルエンジイソシアネート52.8部を

急速に混合しオープンモールドに注ぎ込み反応泡化させた。

得られた軟質の発泡体は白色で均一気泡を有しており、その密度は0.022 g/cm<sup>3</sup>であつた。

#### 参考例 2.

(ポリウレタンの製造)

水酸基価が553 mgKOH/gのポリオキシプロピレングリセリン-シユークロース100部、モノフルオロトリクロロメタン43部、シリコン系整泡剤1.5部、トリエチレンジアミン0.5部をあらかじめ混合しておき、これとポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート142部を急速に混合し、オープンモールドに注ぎ込み反応泡化させた。

得られた硬質の発泡体は淡黄色で均一気泡を有しており、その密度は0.033 g/cm<sup>3</sup>であつた。

#### 実施例 1.

エチレングリコール50部、グリセリン50部、尿素20部をフラスコにとり、130~140℃に加熱しておき、かきまぜながら、参考例1

り、130~150℃で参考例2で得たウレタンフォーム80部を加え、かきまぜた。処理時間は5.0時間であつた。

得られた生成物は黄褐色の均一粘ちような液体でその収量は192部であつた。

水酸基価は470 mgKOH/gであつた。

#### 実施例 4.

グリセリン100部、ジオキシプロピレン-アニリン10部、尿素20部、水酸化カリウム2部をフラスコにとり、140~160℃で参考例2で得たウレタンフォーム100部を加え、かきまぜた。処理時間は4.0時間であつた。

得られた生成物は黄褐色の均一、粘ちような液体であつた。

#### 比較例 1.

エチレングリコール50部、グリセリン50部、をフラスコにとり、130~140℃に加熱しておきかきまぜながら参考例1で得たウレタンフォームをチップ状にしたものを2時間かけて加えたがウレタンフォームはその形状を保

特開54-78798(3)

て得たウレタンフォームをチップ状にしたもの100部を2時間かけて加え、さらに同温度で2時間かきまぜた。

得られた生成物は黄色の均一粘ちような液体でその収量は218部であつた。

分析結果は水酸基価972 mgKOH/g

pH 8.7であつた。

#### 実施例 2.

ジエタノールアミン100部、尿素10部をフラスコにとり、150~160℃で参考例1で得たウレタンフォーム100部を加え、かきまぜた。処理時間は3.5時間であつた。

得られた生成物は黄色の均一、粘ちような液体であつた。水酸基価は1085 mgKOH/gであつた。

#### 実施例 3.

ポリオキシプロピレン-シユークロース(水酸基価450 mgKOH/g)50部、ポリオキシプロピレン-エチレンジアミン(水酸基価770 mgKOH/g)50部、尿素15部をフラスコにと

つたままであり、10部加えた時点でかきまぜ困難となつた。そのまま、同温度で2時間かきまぜを続けたが液部の色調が劣化したのみで、ほとんど変化がなかつた。

#### 比較例 2.

ジエタノールアミン100部、参考例1で得たウレタンフォーム60部を実施例2と同様に処理した。

得られた生成物は黄色の液体で放置で2層に分離した。また、多量の固形物がみられた。

#### 参考例 3.

(分解生成物からのポリウレタンの製造)

実施例1で得た液状物100部をオートクレーブにとり、窒素下、130~140℃でプロピレンオキシド58部を2時間かかつて送入反応させた。

得られた生成物は黄色の粘ちような液体で水酸基価は752 mgKOH/gであつた。

上記生成物50部、ポリオキシプロピレン-シユークロース(水酸基価450 mgKOH/g)50

部をヒドロキシル化合物成分原料として参考例2と同様の操作で硬質ウレタンフォームを製造した。

得られたウレタンフォームは淡黄色均一気泡を有しており、参考例2で得たウレタンフォームと比較して遜色ないものであり、フライアビリティーが少なかった。

参考例4

(分解生成物からのポリウレタンの製造)

実施例2で得た液状物100部、水酸化カリウム0.5部をオートクレーブにとり、窒素下、130~140℃でエチレンオキシド30部、プロピレンオキシド70部を送入反応させた。

次いで吸着剤処理、濾過、脱気を行ない黄褐色の粘りような液体を得た。

水酸基価は542mgKOH/g

上記生成物100部をヒドロキシル化合物成分原料として参考例2と同様の操作で硬質ウレタンフォームを製造した。

得られたウレタンフォームは淡黄色均一気泡

を有していた。

参考例5

(分解生成物からのポリウレタンの製造)

実施例3で得た液状物100部をヒドロキシル化合物成分原料として参考例2と同様の操作で硬質ウレタンフォームを製造した。得られたウレタンフォームは参考例5で得たものと同様であつた。

なお本発明で得られるポリヒドロキシル化合物はウレタン化の際の触媒作用を有しており、アミン系触媒使用量を減ずることが出来る。上記参考例4ではトリエチレンジアミンを使用していない。

特許出願人 旭電化工業株式会社  
代理人 古 谷 肇